

LIVING POLYMERIZATION INITIATOR AND POLYMERIZATION METHOD USING THE SAME

Patent number: JP8041117
Publication date: 1996-02-13
Inventor: HIGASHIMURA TOSHINOBU others: 05
Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD
Classification:
 - international: C08F4/00; C08F20/10
 - european:
Application number: JP19940179850 19940801
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP8041117

PURPOSE: To obtain an initiator with which a living polymer having a high mol.wt. and a narrow mol.wt. distribution can be easily obtained by using a specific initiator and an activator comprising a combination of a metal complex and a Lewis acid.

CONSTITUTION: The initiator comprises a combination of an initiator consisting of a halogenated hydrocarbon represented by $CX_{<1>}X_{<2>}X_{<3>}X_{<4>}$ (wherein $X_{<1>}$ to $X_{<4>}$ may be the same or different, and at least one of them is Cl, Br, or I and the remainder is (are) H or a 1-5C alkyl) or a sulfonyl halide represented by RSO_2X (wherein R is a hydrocarbon group optionally substituted with a halogen and X is Cl, Br, or I) and an activator consisting of a combination of a complex containing a Group VIII metal of the Periodic Table as the central metal and a Lewis acid represented by $AlY_{<1>}Y_{<2>}Y_{<3>}$ (wherein $Y_{<1>}$ to $Y_{<3>}$ each is a halogen, an alkyl, an aryl, an alkoxy, or allyloxy) or by $MZ_{<1>}Z_{<2>}Z_{<3>}Z_{<4>}$ (wherein M is Ti or Sn and $Z_{<1>}$ to $Z_{<4>}$ each is a halogen, an alkyl, etc.).

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41117 ✓

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/00	M F J			
20/10				
// C 0 8 F 20/08	M L P			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-179850	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月1日	(72) 発明者	東村 敏延 京都市左京区北白川伊織町35
		(72) 発明者	澤本 光男 京都市左京区静海市市原町920-23
		(72) 発明者	上垣外 正己 京都市左京区浄土寺南田町27 大文字ハイ ツ255
		(74) 代理人	弁護士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リビング重合開始剤及びそれを用いる重合方法

(57) 【要約】

【目的】ビニル化合物のリビング重合によって、分子量規制され、分子量分布の狭い重合体を得ることができ、新規なリビング重合開始剤を提供することを目的し、更に、そのようなリビング重合開始剤を用いるリビング重合方法を提供することにある。

【構成】本発明によるリビング重合開始剤は、(A) 所定のハロゲン化炭化水素又はハロゲン化スルホニル化合物からなる開始剤と、(B) (B1) 周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体と (B2) 所定のルイス酸とからなる活性化剤とからなることを特徴とする。本発明によるリビング重合方法は、このようなリビング重合開始剤の存在下に不飽和カルボン酸又はその誘導体を重合させることを特徴とする。

(2)

特開平8-41117

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)(A1)一般式

 $\text{Ox}^{\text{M}}\text{M}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}$

(式中、 M^{Z} 、 M^{Z} 、 M^{Z} 及び M^{Z} は同一でも、異なってもよいが、 M^{Z} 、 M^{Z} 、 M^{Z} 及び M^{Z} のうちの少なくとも1つは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示し、その他は水素か、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキル基を示す。)で表わされるハロゲン化炭化水素、又は

(A2)一般式

 RSO_2X

(式中、Rはハロゲン原子にて置換されていてもよい炭化水素基を示し、Xは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示す。)で表わされるハロゲン化スルホン化合物からなる開始剤と、

(B)(B1)周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体、及び

(B2)(b21)一般式

 $\text{AlY}^{\text{Y}}\text{Y}^{\text{Y}}$

(式中、 Y^{Y} 、 Y^{Y} 及び Y^{Y} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸、又は(b22)一般式

 $\text{M}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}$

(式中、MはTi(IV)又はSn(IV)を示し、 Z^{Z} 、 Z^{Z} 及び Z^{Z} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸からなる活性化剤とからなることを特徴とするリビング重合開始剤。

【請求項2】(A)(A1)一般式

 $\text{Ox}^{\text{M}}\text{M}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}$

(式中、 M^{Z} 、 M^{Z} 、 M^{Z} 及び M^{Z} は同一でも、異なってもよいが、 M^{Z} 、 M^{Z} 、 M^{Z} 及び M^{Z} のうちの少なくとも1つは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示し、その他は水素か、又はヘテロ原子を含んでもよい又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)で表わされるハロゲン化炭化水素、又は

(A2)一般式

 RSO_2X

(式中、Rはハロゲン原子にて置換されていてもよい炭化水素基を示し、Xは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示す。)で表わされるハロゲン化スルホン化合物からなる開始剤と、

(B)(B1)周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体、及び

(B2)(b21)一般式

 $\text{AlY}^{\text{Y}}\text{Y}^{\text{Y}}$

(式中、 Y^{Y} 、 Y^{Y} 及び Y^{Y} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸、又は(b22)一

2

般式

 $\text{M}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{Z}}$

(式中、MはTi(IV)又はSn(IV)を示し、 Z^{Z} 、 Z^{Z} 及び Z^{Z} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸からなる活性化剤とからなるリビング重合開始剤の存在下に、ラジカル重合性の不飽和カルボン酸又はその誘導体を重合させることを特徴とするリビング重合方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なリビング重合開始剤及びそれを用いるリビング重合方法に関し、詳しくは、高分子量であって、しかも分子量分布の狭いリビング重合体を容易に得ることができるリビング重合開始剤及びそれを用いるリビング重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】スチレン、 α -オレフィン等のビニル化合物を付加重合させて、ポリスチレン、ポリオレフィン等の重合体を製造する方法は、従来より工業的に広く行なわれている。このような付加重合は、用いる重合開始剤によって、カチオン重合、アニオン重合又はラジカル重合によって、重合が進行する。このうち、ラジカル重合は、工業的に最も広く用いられている重合方法の一つである。

【0003】ラジカル重合は、一般に、ラジカル発生剤を重合開始剤として、ビニル化合物の連鎖を開始させ、成長させて、重合させるものであって、その成長末端が重合停止や連鎖移動等の副反応を起こしやすいので、従来、分子量の制御が困難であった。

【0004】他方、古くは、ナフタレンナトリウムによるスチレンのアニオン重合において、リビング重合体が生成することが知られており、その後、カチオン重合、開環重合、ラジカル重合、配位重合等においても、リビング重合系が見出されている。リビング重合体とは、重合活性を保持した重合体であり、このようなリビング重合体を生成する重合反応はリビング重合と呼ばれている。リビング重合は、理想的には、次のような特徴を有する。即ち、生成重合体の収率と分子量が時間(重合率)と共に直線的に増大し、生成する重合体の分子量が消費された単量体と開始剤の濃度比で決まり、生成する重合体の分子量分布は単分散であり、更に、重合系に他の単量体を加えると、更にリビング重合が開始され、ブロック重合体を容易に且つ定量的に得ることができる。従って、このようなリビング重合においては、重合停止及び連鎖移動が一切起こらない(日本化学会編、「季刊化学総説」第18巻「精密重合」第3～18頁(1993年))。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ビニル化合物のラジカ

(3)

特開平8-41117

3

4

ル重合においても、得られる重合体の分子量分布を容易に制御することができるように、ラジカル重合におけるリビング重合開始剤が従来、種々、提案されているが、実際には、ラジカル重合がフリーラジカルによる連鎖成長によって重合が進行するので、他の付加重合におけるリビング重合と事情が異なり、従来、満足すべきリビング重合方法は知られていない。

【0006】従来、ハロゲン化炭化水素とルテニウム等の金属錯体は、ビニル化合物のラジカルを発生させやすく、ハロゲン化炭化水素の炭素-ハロゲン結合の間に1分子のビニル化合物が挿入されるが、しかし、それ以上のビニル化合物の挿入は起こらないことが既に知られている。本発明者らは、このようなハロゲン化炭化水素とルテニウム等の金属錯体の組合わせからなる系の興味ある挙動に着目し、更に研究を重ねた結果、上記ハロゲン化炭化水素とルテニウム等の金属錯体の組合わせにある種のルイス酸を組合わせることによって、予期せざることに、上記炭素-ハロゲン結合が活性化されて、逐次的にビニル化合物が挿入されることとなって、リビング重合が進行することを見出して、本発明に至つたものである。但し、本発明は、何ら理論によって制約を受けるものではない。

【0007】従って、本発明は、従来のビニル化合物のリビング重合における上述したような問題を解決して、ビニル化合物のリビング重合によって、分子量が規制され、分子量分布の狭い重合体を得ることができる新規なリビング重合開始剤を提供することを目的し、更に、本発明は、そのようなリビング重合開始剤を用いるリビング重合方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によるリビング重合開始剤は、

(A) (A1) 一般式

$\text{Ox}^{\text{M}}\text{X}^{\text{M}}\text{X}^{\text{M}}$

(式中、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} は同一でも、異なっているもよいが、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} のうちの少なくとも1つは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示し、その他は酸素か、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1〜5のアルキル基を示す。)で表わされるハロゲン化炭化水素、又は

(A2) 一般式

RSO_2X

(式中、Rはハロゲン原子にて置換されていてもよい炭化水素基を示し、Xは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示す。

【0009】)で表わされるハロゲン化スルホン化合物からなる開始剤と、

(B) (B1) 周期律表第VII族元素を中心金属とする金属錯体、及び

(B2) (b21) 一般式

$\text{AlY}^{\text{M}}\text{Y}^{\text{M}}\text{Y}^{\text{M}}$

(式中、 Y^{M} 、 Y^{M} 及び Y^{M} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸、又は(b22)一般式

$\text{M}^{\text{Z}}\text{Z}^{\text{M}}\text{Z}^{\text{M}}\text{Z}^{\text{M}}$

(式中、MはTi(IV)又はSn(IV)を示し、 Z^{M} 、 Z^{M} 及び Z^{M} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸からなる活性化剤とからなることを特徴とする。

【0010】また、本発明によるリビング重合方法は、上記リビング重合開始剤の存在下に、ラジカル重合性の不飽和カルボン酸又はその誘導体を重合させることを特徴とする。

【0011】本発明において、開始剤としては、一般式(A1)

$\text{Ox}^{\text{M}}\text{X}^{\text{M}}\text{X}^{\text{M}}$

(式中、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} は同一でも、異なっているもよいが、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} のうちの少なくとも1つは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示し、その他は酸素か、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1〜5のアルキル基を示す。)で表わされるハロゲン化炭化水素か、又は一般式(A2)

RSO_2X

(式中、Rはハロゲン原子にて置換されていてもよい炭化水素基を示し、Xは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示す。)で表わされるハロゲン化スルホン化合物が用いられる。

【0012】上記一般式(A1)で表わされるハロゲン化炭化水素からなる開始剤において、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} は同一でも、異なっているもよいが、 X^{M} 、 X^{M} 、 X^{M} 及び X^{M} のうちの少なくとも1つは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示し、その他は好ましくは酸素か、又は酸素、窒素、イオウ等のようなヘテロ原子を含んでもよい炭素数1〜5のアルキル基である。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル等を挙げることができる。

【0013】従って、上記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、四塩化炭素、プロモトリクロロメタン、ジクロロジプロモメタン、クロロトリプロモメタン、四臭化炭素、ヨードトリクロロメタン、ジクロロジヨードメタン、クロロトリヨードメタン、四ヨウ化メタン、ヨードトリプロモメタン、ジプロモジヨードメタン、プロモトリヨードメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、塩化メチル、プロモホルム、ジプロモメタン、臭化メチル、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨウ化メチル、1,1-トリクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、塩化

(4)

特開平8-41117

5

エチル、2,2-ジクロロプロパン、塩化イソプロピル、塩化n-ブチル、1,1,1-トリプロモエタン、1,1-ジプロモエタン、臭化エチル、2,2-ジプロモプロパン、臭化イソプロピル、臭化n-ブチル、1,1,1-トリヨードエタン、1,1-ジヨードエタン、ヨウ化エチル、2,2-ジヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化n-ブチル、1-ブロモ-1,1-ジクロロエタン、1-クロロ-1,1-ジプロモエタン、1-ブロモ-1-クロロエタン、1-ヨード-1,1-ジクロロエタン、1-クロロ-1,1-ジヨードエタン、2,2-ジヨードプロパン、2-クロロ-2-ヨードプロパン、1-ヨード-1,1-ジプロモエタン、2-ブロモ-2-ヨードプロパン等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、四塩化炭素が好ましく用いられる。

【0014】また、上記一般式(A2)で表わされるハロゲン化スルホニル化合物において、Rはハロゲン原子にて置換されていてもよい炭化水素基、特に好ましくは脂肪族炭化水素基を示し、Xは塩素、臭素及びヨウ素よりなる群から選ばれるハロゲン原子を示す。

【0015】本発明において、Rは、好ましくは、炭素数1~4からなり、同種又は異種のハロゲン原子を1~3つ有するハロゲン化アルキル基であり、特に、モノ、ジ又はトリハロメチル基が好ましい。このような(ポリ)ハロメチル基として、例えば、トリクロロメチル基、ジクロロメチル基、クロロメチル基、トリプロモメチル基、ジプロモメチル基、プロモメチル基、トリヨードメチル基、ジヨードメチル基、ヨードメチル基等を挙げることができる。

【0016】従って、ハロゲン化スルホニル化合物として、例えば、塩化トリクロロメタンスルホニル、臭化トリクロロメタンスルホニル、ヨウ化トリクロロメタンスルホニル、塩化ジクロロメタンスルホニル、臭化ジクロロメタンスルホニル、ヨウ化ジクロロメタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化メタンスルホニル、臭化メタンスルホニル、ヨウ化メタンスルホニル、塩化ジプロモメタンスルホニル、臭化ジプロモメタンスルホニル、ヨウ化ジプロモメタンスルホニル、塩化プロモメタンスルホニル、臭化プロモメタンスルホニル、ヨウ化プロモメタンスルホニル、塩化ジヨードメタンスルホニル、臭化ジヨードメタンスルホニル、ヨウ化ジヨードメタンスルホニル、塩化ヨードメタンスルホニル、臭化ヨードメタンスルホニル、ヨウ化ヨードメタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化トリプロモメタンスルホニル、臭化トリプロモメタンスルホニル、ヨウ化トリプロモメタンスルホニル、塩化トリヨードメタンスルホニル、臭化トリヨードメタンスルホニル、ヨウ化トリヨードメタンスルホニル等を挙げることができる。

6

【0017】本発明においては、リビング重合開始剤は、上述した開始剤と以下に述べるような活性化剤との組合わせからなる。本発明において、かかる活性化剤は、周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体(B1)とルイス酸(B2)との組合わせからなる。

【0018】先ず、本発明において活性化剤として用いる金属錯体は、周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体であって、上記中心金属としての周期律表第VIII族元素としては、例えば、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金等を挙げることができ、これらのうち、本発明においては、特に、ルテニウムが好ましい。

【0019】これらの中心金属に配位して、錯体を形成する配位子としては、特に、限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ベンゼン、シクロペンタジエン、ビビリジン、サリシリデン、トリフェニルホスファイト、ジフェニルホスフィノエタン、フェナントリン、ハロゲン、水素、一酸化炭素等を好ましい例として挙げることができる。

【0020】従って、上記金属錯体の具体例として、本発明においては、例えば、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム(II)、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム(II)、ジクロロベンゼンルテニウム(II)、ジクロロp-シメンルテニウム(II)、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム(II)、シス-ジクロロビス(2,2'-ビビリジン)ルテニウム(II)、ジクロロトリス(1,10-フェナントリン)ルテニウム(II)、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)等を挙げることができる。

【0021】本発明において、上記金属錯体と組合わせて活性化剤として用いられるルイス酸は、一般式(b21)



(式中、Y、Y¹及びY²はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸であるか、又は一般式(b22)



(式中、MはTi(IV)又はSn(IV)を示し、Z、Z¹及びZ²はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示す。)で表わされるルイス酸である。

【0022】上記ルイス酸のうち、一般式(b21)で表わされるアルミニウム化合物において、Y、Y¹及びY²はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示し、上記ハロゲン原子は、通常、塩素、臭素又はヨウ素である。

50

(5)

特開平8-41117

7

【0023】アルキル基は、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含んでいてもよく、炭素数1~5のものが好ましい。アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。アリール基としては、例えば、フェニル基やナフチル基等を挙げることができる。これらフェニル基やナフチル基は、1又は複数の炭素数1~5のアルキル基を有していてもよく、このようなアルキル置換フェニル基やナフチル基として、例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基等、メチルナフチル基等を挙げることができる。

【0024】アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アリロキシ基としては、例えば、フェノキシ基やナフトキシ基のほか、そのような芳香環上に1又は複数の炭素数1~5のアルキル基を有するものを挙げることができる。具体例として、例えば、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジエチルフェノキシ基、2,6-ジ-*n*-プロピルフェノキシ基、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基等を挙げることができる。

【0025】本発明によれば、このようなルイス酸のなかでも、特に、ジアルコキシアルキルアルミニウム又はビス(アルキル置換アリロキシ)アルキルアルミニウムが好ましく、なかでも、ビス(アルキル置換フェノキシ)アルキルアルミニウムが好ましい。更に、好ましくは、フェノキシ環上に2つ又は3つの-*t*-ブチル基を有すると共に、アルミニウムに結合しているアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であるビス(アルキル置換フェノキシ)アルキルアルミニウムである。このようなビス(アルキル置換フェノキシ)アルキルアルミニウムとして、例えば、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム、ビス(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム等を挙げることができる。

【0026】他方、前記一般式(b22)で表わされるチタン(IV)化合物又はスズ(IV)化合物において、Z、Z'、Z''及びZ'''はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基から選ばれる基を示し、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基及びアリロキシ基については、先に説明したものと同一である。

【0027】前記一般式(b22)で表わされるチタン(IV)化合物として、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のハロゲン化チタン、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド等のチタンテトラアルコキシドを挙げることができる。また、スズ(IV)化合物として、例えば、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズ等のハロゲン化スズを挙げることができ

8

る。スズ、四ヨウ化スズ等のハロゲン化スズを挙げることができる。

【0028】本発明によるリビング重合方法は、このようなリビング重合開始剤の存在下に、ラジカル重合性の不飽和カルボン酸又はその誘導体を好ましくは有機溶媒中で重合させるものであり、そのような有機溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼン、キシレン等のような無置換又はアルキル置換芳香族炭化水素が好ましく用いられる。アルキル置換芳香族炭化水素は、アルキル基を2つ以上有していてもよい。

【0029】本発明の方法において、重合時の単量体の初期濃度は、0.1~5M/L(モル/リットル)、好ましくは、0.5~3M/Lの範囲である。本発明において、上記ラジカル重合性の不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、その誘導体としては、エステル類、アミド類、ニトリル類や、更には、不飽和多塩基酸については、半エステル類や酸無水物類等を挙げることができる。具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸無水物、フマル酸メチル、フマル酸エチル等を挙げることができる。

【0030】特に、本発明においては、単量体としては、アクリル酸又はメタクリル酸のような不飽和カルボン酸のほか、これらのアルキル又はシクロアルキルエステルが好ましく用いられる。このようなエステル類としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0031】前述したようにハロゲン化炭化水素又はハロゲン化スルホニル化合物からなる開始剤は、このような反応系において、1~100mM/L(ミリモル/リットル)の範囲で用いられる。他方、活性化剤である周期律表第VIII族元素を中心金属とする金属錯体は、その濃度は、0.1~100mM/L、好ましくは、5~50mM/Lの範囲であり、前記ルイス酸は、その濃度は、1~200mM/L、好ましくは、10~100mM/Lの範囲である。

【0032】特に、本発明においては、上記開始剤と活性化剤である金属錯体は、開始剤/金属錯体モル比が0.1~100の範囲、より好ましくは1~10の範囲にあるように用いるのが好ましい。また、上記開始剤と活性化剤であるルイス酸は、開始剤/ルイス酸モル比が0.05~5の範囲、より好ましくは0.2~2の範囲にあるように用いるのが好ましい。

【0033】重合反応の開始に際しては、通常、窒素のような不活性気体の雰囲気下で、反応容器に単量体、溶

9

媒及び開始剤からなる混合物を調製し、これに活性化剤を加えることが好ましい。このようにして得られた混合物を加温すれば、重合が開始される。重合温度は、特に、限定されるものではないが、通常、25～100℃の範囲である。重合時間は、通常、数時間程度でよく、これによって、単量体の重合率を90%程度とすることができる。

【0034】反応終了後、重合反応系を0℃以下、好ましくは、-78℃程度に冷却し、メタノール等のアルコール類を加えて反応を停止させ、次いで、希硫酸水溶液にて重合開始剤からの金属分等を抽出した後、揮発分を蒸発させることによって、重合体を回収することができる。

【0035】本発明による重合開始剤の存在下にラジカル重合性の不飽和カルボン酸又はその誘導体を重合させることによって、重合率の増大にほぼ比例して、得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(Mw/Mn)で表わされる示される分子量分布が1に近い値を有しており、かくして、本発明によれば、重合の進行時に、連鎖停止や移動反応によって、所謂死んだ重合体が生成することなく、リビング重合が進行する。

【0036】更に、重合がほぼ完了した後、重合反応系に新たに単量体を添加すれば、分子量分布(Mw/Mn)が1に近い値を保ったまま、数平均分子量が増大し、従って、本発明によれば、重合反応の完了後も、ラジカルの成長末端が停止反応を起こしておらず、生きている(living)ことが示される。

【0037】

【実施例】以下に本発明におけるリビング重合開始剤の成分の合成例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下において、特に断りのない限り、操作はすべて乾燥窒素ガス雰囲気下で行ない、試薬類は容器から注射器より採取し、反応系に添加した。また、溶媒及び単量体は、蒸留によって精製し、これに乾燥窒素ガスを吹き込んだ後に用いた。

【0038】合成例1

(ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムの合成)

2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの571mM/Lトルエン溶液35.0mLにトリメチルアルミニウムの2.0M/Lヘキサン溶液5.0mL(ミリリットル)を加え、室温にて1時間攪拌して、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムを得た。

【0039】合成例2

(ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムの合成)

2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの571mM/Lトルエン溶液に代えて、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール

(6)

特開平8-41117

10

ルの571mM/Lトルエン溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムを得た。

【0040】実施例1

メタクリル酸メチル0.53mL(5ミリモル)、n-ヘプタン0.16mL及び四塩化炭素0.0048mL(0.05ミリモル)をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムの250mM/Lトルエン溶液0.8mL(0.2ミリモル)を加え、次いで、ジクロロリス(トリフェニルホスフィン)ルチニウム(II)の25mM/Lトルエン溶液1.0mL(0.025ミリモル)を25℃で加え、よく振り混ぜ、これを60℃に加温して、重合反応を開始させた。

【0041】重合反応を開始して30分後、重合反応系を-78℃に冷却し、これにメタノールを加えて、重合反応を停止させた。n-ヘプタンを内部標準として、得られた反応液中のメタクリル酸メチルをガスクロマトグラフ法にて分析し、これより求めたメタクリル酸メチルの重合率は24%であった。

【0042】また、反応液中に得られたポリメタクリル酸メチルの数平均分子量(Mn)は2400、重量平均分子量(Mw)は3000、Mw/Mnは1.28であった。上記Mn及びMwは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて、次の条件にて測定した。

カラム：ショウデックスK-802、803、804

溶媒：クロロホルム

温度：25℃

検出器：RI

流速：1mL/分

【0043】実施例2

実施例1において、重合反応を開始して6時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に重合反応を行なって、その結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は66%、数平均分子量は5400、重量平均分子量は7100、Mw/Mnは1.33であった。

【0044】実施例3

実施例1において、(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムに代えて、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムを用いた以外は、実施例1と同様にして、重合反応を開始させた。重合反応を開始して30分後、重合反応系を冷却して、重合反応を停止させ、実施例1と同様にして、重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は29%、数平均分子量は2600、重量平均分子量は3500、Mw/Mnは1.38であった。

【0045】実施例4

実施例3において、重合反応を開始して4時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例3と同様に処理して、

50

(7)

特開平8-41117

11

重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は91%、数平均分子量は4800、重量平均分子量は7000、 M_w/M_n は1.48であった。実施例2を実施例1と比較し、また、実施例4を実施例3と比較すれば明らかなように、 M_w/M_n の値を1に近い値に保ったまま、重合率の増大にはほぼ比例して、得られる重合体の数平均分子量(M_n)が増大している。

【0046】実施例5

メタクリル酸メチル0.53mL(5ミリモル)、*n*-ヘブタン0.16mL及び四塩化炭素0.0097mL(0.1ミリモル)をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムの500mM/Lトルエン溶液0.2mL(0.1ミリモル)を加え、次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)の15.6mM/Lトルエン溶液1.6mL(0.025ミリモル)を25℃で加え、よく振り混ぜ、これを60℃に加熱して、重合反応を開始させた。

【0047】重合反応を開始して5時間後、重合反応系を冷却して、重合反応を停止させたほかは、実施例1と同様に処理して、重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は90%、数平均分子量は2800、重量平均分子量は3600、 M_w/M_n は1.30であった。

【0048】実施例6

実施例5において、重合反応を開始して5時間後に、重合反応を停止させることなく、反応液に新たにメタクリル酸メチル0.53mL(5ミリモル)を重合系に添加し、更に、7時間重合させた後、重合反応を停止させた。従って、最初からの重合時間は12時間である。

【0049】このようにして得られた反応液について、実施例1と同様にして、重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は160%(反応開始時のメタクリル酸メチルを基準とする重合率)、数平均分子量は4500、重量平均分子量は8000、 M_w/M_n は1.34であった。実施例5の結果と比較すれば明らかなように、 M_w/M_n の値を1に近い値に保ったまま、数平均分子量が増大している。

【0050】実施例7

メタクリル酸-*t*-ブチル0.81mL(5ミリモル)、*n*-ヘブタン0.29mL及び四塩化炭素0.0048mL(0.05ミリモル)をシュレンクに採取し、均一に混合した。この混合溶液にビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノ

12

キシ)メチルアルミニウムの500mM/Lトルエン溶液0.4mL(0.2ミリモル)を加え、次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)の25mM/Lトルエン溶液1.0mL(0.025ミリモル)を25℃で加え、よく振り混ぜ、これを60℃に加熱して、重合反応を開始させた。

【0051】重合反応を開始して6時間後、重合反応系を冷却して、重合反応を停止させたほかは、実施例1と同様に処理して、重合反応の結果を調べた。メタクリル酸-*t*-ブチルの重合率は35%、数平均分子量は3400、重量平均分子量は6800、 M_w/M_n は2.02であった。本実施例では、 M_w/M_n が2を越える結果を得たが、必ずしも明らかなではないが、これは、単量体としてのメタクリル酸-*t*-ブチルのラジカルの成長末端が嵩高い雰囲気にあることと関連付けられると考えられる。

【0052】実施例8

実施例7において、重合反応を開始して32時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例7と同様に処理して、重合反応の結果を調べた。メタクリル酸-*t*-ブチルの重合率は91%、数平均分子量は7200、重量平均分子量は10700、 M_w/M_n は1.49であった。

【0053】比較例1

実施例1において、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、重合反応を開始させた。重合反応を開始して14時間後に重合反応系を冷却して、重合反応を停止させたほかは、実施例1と同様に処理して、重合反応の結果を調べたところ、重合体の生成は認められなかった。

【0054】比較例2

実施例5において、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムを用いなかった以外は、実施例5と同様にして、重合反応を開始させた。重合反応を開始して51時間後に重合反応系を冷却して、重合反応を停止させたほかは、実施例1と同様に処理して、重合反応の結果を調べたところ、重合体の生成は認められなかった。

【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明によるリビング重合開始剤によれば、不飽和カルボン酸又はその誘導体をリビング重合させることができ、分子量が規制され、分子量分布の狭い重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 亮

京都市左京区松ヶ崎小竹蘇町3-6 スチューデントビレッジUD337

(72)発明者 相根 敏裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(8)

特開平8-41117

(72)発明者 阿部 吉晴
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041117

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int. Cl.

C08F 4/00
C08F 20/10
// C08F 20/06

(21)Application number : 06-179850

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.08.1994

(72)Inventor : HIGASHIMURA TOSHINOBU
SAWAMOTO MITSUO
UEGAKITO MASAMI
KATO MITSURU
AINE TOSHIHIRO
ABE YOSHIHARU

(54) LIVING POLYMERIZATION INITIATOR AND POLYMERIZATION METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an initiator with which a living polymer having a high mol.wt. and a narrow mol.wt. distribution can be easily obtained by using a specific initiator and an activator comprising a combination of a metal complex and a Lewis acid.

CONSTITUTION: The initiator comprises a combination of an initiator consisting of a halogenated hydrocarbon represented by CX₁X₂X₃X₄ (wherein X₁ to X₄ may be the same or different, and at least one of them is Cl, Br, or I and the remainder is (are) H or a 1-5C alkyl) or a sulfonyl halide represented by RSO₂X (wherein R is a hydrocarbon group optionally substituted with a halogen and X is Cl, Br, or I) and an activator consisting of a combination of a complex containing a Group VIII metal of the Periodic Table as the central metal and a Lewis acid represented by AlY₁Y₂Y₃ (wherein Y₁ to Y₃ each is a halogen, an alkyl, an aryl, an alkoxy, or allyloxy) or by MZ₁Z₂Z₃Z₄ (wherein M is Ti or Sn and Z₁ to Z₄ each is a halogen, an alkyl, etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3614468

[Date of registration] 12.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-14759

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.07.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) (A1) General formula CX 1X2X3X4 (among a formula, even when it is the same, X1, X2, X3, and X4) the halogen atom chosen from the group which at least one of X1, X2, X3, and X4 becomes from chlorine, a bromine, and iodine although you may differ — being shown — others — hydrogen — or the alkyl group of the carbon numbers 1-5 which may contain the hetero atom is shown. Halogenated hydrocarbon expressed or (A2) general formula RSO2X (R shows among a formula the hydrocarbon group which may be permuted by the halogen atom, and X shows the halogen atom chosen from the group which consists of chlorine, a bromine, and iodine.) the [initiator / which consists of a halogenation sulfonyl compound expressed /, and (B) (B1) periodic table] — the metal complex which uses a VIII group element as a central metal — And the (B-2) (b21) general formula AIY 1Y2Y3 (Y1, Y2, and Y3 show among a formula the radical chosen from a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, and an ant ROKISHI radical.) The Lewis acid expressed or (b22) a general formula MZ 1Z2Z3Z4 (among a formula) M shows Ti (IV) or Sn (IV), and Z1, Z2, Z3, and Z4 show the radical chosen from a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, and an ant ROKISHI radical. The living polymerization initiator characterized by consisting of an activator which consists of Lewis acid expressed.

[Claim 2] (A) (A1) General formula CX 1X2X3X4 (among a formula, even when it is the same, X1, X2, X3, and X4) the halogen atom chosen from the group which at least one of X1, X2, X3, and X4 becomes from chlorine, a bromine, and iodine although you may differ — being shown — others — hydrogen — or or the hetero atom may be included, the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown. Halogenated hydrocarbon expressed or (A2) general formula RSO2X (R shows among a formula the hydrocarbon group which may be permuted by the halogen atom, and X shows the halogen atom chosen from the group which consists of chlorine, a bromine, and iodine.) the [initiator / which consists of a halogenation sulfonyl compound expressed /, and (B) (B1) periodic table] — the metal complex which uses a VIII group element as a central metal — And the (B-2) (b21) general formula AIY 1Y2Y3 (Y1, Y2, and Y3 show among a formula the radical chosen from a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, and an ant ROKISHI radical.) The Lewis acid expressed or (b22) a general formula MZ 1Z2Z3Z4 (among a formula) M shows Ti (IV) or Sn (IV), and Z1, Z2, Z3, and Z4 show the radical chosen from a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, and an ant ROKISHI radical. The living polymerization approach characterized by carrying out the polymerization of the unsaturated carboxylic acid of radical polymerization nature, or its derivative to the bottom of existence of the living polymerization initiator which consists of an activator which consists of Lewis acid expressed.

[Translation done.]

*Living polymerization initiator is such an organic solvent. Alkylation aromatic hydrocarbon may have two or more alkyl groups.

[0028] In the approach of this invention, the initial concentration of the monomer at the time of a polymerization is the range of 0.6 ~ 3 M/L, preferably 0.1 to 3 M/L. This invention — setting — as the unsaturated carboxylic acid of the above-mentioned radical polymerization nature — as acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. — it can mention — as the derivative — ester, amides, and nitril — about partial saturation polybasic acid, half-ester and acid anhydrides can be mentioned further. As an example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacryloyl chloride butyl, cyclohexyl methacrylate, an acrylic acid amide, a methacrylic acid amide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a fumaric acid anhydride, fumaric acid methyl, fumaric acid ethyl, etc. can be mentioned, for example.

[0029] Especially, in this invention, others, such alkyls, or cycloalkyl ester is preferably used as a monomer. [unsaturated carboxylic acid / the an acrylic acid or a methacrylic acid] As each ester, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacryloyl chloride butyl, cyclohexyl methacrylate, etc. can be mentioned, for example.

[0030] The initiator which consists of halogenated hydrocarbon or a halogenated sulfonyl compound as mentioned above is used in the range of 1 ~ 100 mM/L (mMol/L) in such the system of reaction, the (on the other hand, / which is an activator / periodic table) — the concentration of the metal complex which uses a VIII group element as a central metal is the range of 5 ~ 50 mM/L preferably 0.1 to 100 mM/L, and the concentration of acid Lewis acid is the range of 10 ~ 100 mM/L preferably one to 200 mM/L.

[0032] As for especially the metal complex that are the above-mentioned initiator and an activator in this invention, it is desirable the range of 0.1-100 and that an initiator / metal complex mole ratio uses as it is in the range of 1-10 more preferably. Moreover, as for the Lewis acid which is the above-mentioned initiator and an activator, it is desirable the range of 0.05-5 and that an initiator / Lewis acid mole ratio uses as it is in the range of 0.2-2 more preferably.

[0033] It is desirable to prepare the mixture which becomes a reaction container from a monomer, a solvent, and an initiator, and to usually add an activator to the bottom of the ambient atmosphere of inert gas like nitrogen, on the occasion of initiation of a polymerization reaction, at this. Thus, a polymerization will be started if the obtained mixture is warmed. Although especially polymerization temperature is not limited, the range of it is usually 25-100 degrees C. Polymerization time amount is good in about several hours, and can usually make conversion of a monomer about 90% by this.

[0034] A polymer is recoverable by cooling preferably 0 degree C or less of polymerization reaction systems at about -78 degrees C after reaction termination, adding alcohols, such as a methanol, stopping a reaction, and evaporating volatile matter, after a rare mineral-water solution subsequently extracts a part for the metal from a polymerization initiator etc.

[0035] By carrying out the polymerization of the unsaturated carboxylic acid of radical polymerization nature, or its derivative to the bottom of existence of the polymerizable initiator by this invention. The number average molecular weight (Mn) of the polymer obtained in proportion (almost) to buildup of conversion increases, and the molecular weight distribution which are expressed with the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight/number average molecular weight and which are shown have the value near 1 further. In this way according to this invention, living polymerization advances by chain termination or the migration reaction at the time of progress of a polymerization, without the so-called dead polymer generating.

[0036] Furthermore, if a monomer is newly added in a polymerization reaction system after a polymerization is completed mostly, while molecular weight distribution (Mw/Mn) had maintained the value near 1, number average molecular weight increases, therefore the growth and of a radical did not cause termination reaction, but after completion of a polymerization reaction is valid according to this invention, (living). Things are shown.

[0037]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it with the synthetic example of the component of the living polymerization initiator in this invention, this

http://www.ipo.fncsi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejla

2005/11/17

JP.09-041117A [DETAILED DESCRIPTION]

7/8 ページ

homogeneity. 500 mM/L toluene solution 0.2mL (0.1 mMol) of screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum is added to this mixed solution, subsequently, 15.0 mM/L toluene solution 1.0mL (0.025 mMol) of a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium (II) was added at 25 degrees C, it often shook, this was warmed at 60 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0047] 5 hours after starting a polymerization reaction, cooled the polymerization reaction system and the polymerization reaction was stopped, and also it processed like the example 1, and the result of a polymerization reaction was investigated. For the conversion of a methyl methacrylate, number average molecular weight was [3500 and Mw/Mn of 2500 and weight average molecular weight.] 1.20 90%.

[0048] In example 6 example 3, the polymerization reaction was stopped, after adding in the polymerization system and newly carrying out the polymerization of the methyl methacrylate 0.5mL (5 mMol) to reaction mixture further for 7 hours, without stopping a polymerization reaction 5 hours after starting a polymerization reaction. Therefore, the polymerization time amount from the beginning is 12 hours.

[0049] Thus, about the obtained reaction mixture, the result of a polymerization reaction was investigated like the example 1. For the conversion of a methyl methacrylate, number average molecular weight was [6000 and Mw/Mn of 4300 and weight average molecular weight.] 1.34 100% (conversion on the basis of the methyl methacrylate at the time of reaction initiation). Number average molecular weight is increasing maintaining the value of Mw/Mn at the value near 1 as that clearly, when comparing with the result of an example 3.

[0050] Example 7 t-butyl-methacrylate 0.5mL (5 mMol), n-heptane 0.28mL, and carbon-tetrachloride 0.0048mL (0.05 mMol) were extracted to SHURENKU, and it mixed to homogeneity. 500 mM/L toluene solution 0.4mL (0.2 mMol) of screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum is added to this mixed solution, subsequently, 25 mM/L toluene solution 1.0mL (0.025 mMol) of a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium (II) was added at 25 degrees C, it often shook, this was warmed at 60 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0051] 6 hours after starting a polymerization reaction, cooled the polymerization reaction system and the polymerization reaction was stopped, and also it processed like the example 1, and the result of a polymerization reaction was investigated. For the conversion of t-butyl methacrylate, number average molecular weight was [6000 and Mw/Mn of 3400 and weight average molecular weight.] 2.02 35% although the result to which Mw/Mn exceeds 2 was obtained in this example and it is not necessarily clear — this — the growth and of the radical of the t-butyl methacrylate as a monomer — as — it is thought that it is related with being in a high ambient atmosphere.

[0052] In example 8 example 3, except having stopped the polymerization reaction, 32 hours after starting a polymerization reaction, it processed like the example 7 and the result of a polymerization reaction was investigated. For the conversion of t-butyl methacrylate, number average molecular weight was [10700 and Mw/Mn of 7200 and weight average molecular weight.] 1.49 91%.

[0053] The polymerization reaction was made to start like an example 1 in example of comparison 1 example 1 except having not used a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium (II). Generation of a polymer was not accepted, when cooled the polymerization reaction system and the polymerization reaction was stopped, 14 hours after starting a polymerization reaction, and also it processed like the example 7 and the result of a polymerization reaction was investigated.

[0054] The polymerization reaction was made to start like an example 5 in example of comparison 2 example 5 except having not used screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum. Generation of a polymer was not accepted, when cooled the polymerization reaction system and the polymerization reaction was stopped, 51 hours after starting a polymerization reaction, and also it processed like the example 1 and the result of a polymerization reaction was investigated.

[0055]

invention is not limited at all by these examples. In addition, as long as there was no notice especially in below, all solution was performed under deoxygenation nitrogen-gas-atmosphere mind, reference were extracted from the syringe from the container and it was added to the system of reaction. Moreover, distillation refined the solvent and the monomer, and after blowing deoxygenation nitrogen gas into this, they were used.

[0058] The synthetic example 1 (composition of screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum)

2.0 M/L hexane solution 0.8mL (mMol) of trimethylaluminum was added to 571 mM/L toluene solution 25.0mL of 2 and 6-G-t-butylphenol, it stirred at the room temperature for 1 hour, and screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum was obtained.

[0059] The synthetic example 2 (composition of screw (2, 4, 6-tris t-butyl phenoxy) methyl aluminum)

It replaced with the 571 mM/L toluene solution of 2 and 6-G-t-butylphenol, and screw (2, 4, 6-tris t-butyl phenoxy) methyl aluminum was obtained like the synthetic example 1 except having used the 571 mM/L toluene solution of 2, 4, and 6-tris t-butylphenol.

[0060] Example 1 methylmethacrylate 0.03mL (3 mMol), n-heptane 0.16mL, and carbon-tetrachloride 0.0048mL (0.05 mMol) were extracted to the SHURENKU coil, and it mixed to homogeneity. 250 mM/L toluene solution 0.8mL (0.2 mMol) of screw (2, 6-G-t-butyl phenoxy) methyl aluminum is added to this mixed solution, subsequently, 25 mM/L toluene solution 1.0mL (0.025 mMol) of a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium (II) was added at 25 degrees C, it often shook, this was warmed at 60 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0061] 30 minutes after starting a polymerization reaction, the polymerization reaction system was cooled at -78 degrees C, the methanol was added to this, and the polymerization reaction was stopped. The conversion of the methyl methacrylate for which analyzed the methyl methacrylate in the obtained reaction mixture in gas chromatography by having made n-heptane into the internal standard, and it asked from this was 24%.

[0062] Moreover, the number average molecular weight (Mn) of the polymethyl methacrylate obtained in reaction mixture was [3000 and Mw/Mn of 2400 and weight average molecular weight (Mw)] 1.48. Above Mn and Mw was measured the following condition using gel permeation chromatography (GPC).

column — Shodex K- 802, 803, and 804 solvents: Chloroform temperature 25-degrees-C detector — RI ratio of flow: A part [0043] for 1mL/ in example 2 example 1, except having stopped the polymerization reaction, 6 hours after starting a polymerization reaction, the polymerization reaction was performed like the example 1 and the result was investigated. For the conversion of a methyl methacrylate, number average molecular weight was [7100 and Mw/Mn of 5400 and weight average molecular weight.] 1.33 65%.

[0064] It replaced with methyl (2, 6-G-t-butyl phenoxy) aluminum, and the polymerization reaction was made to start like an example 1 in example 3 example 1 except having used screw (2, 4, 6-tris t-butyl phenoxy) methyl aluminum. 30 minutes after starting a polymerization reaction, the polymerization reaction system was cooled, the polymerization reaction was stopped, and the result of a polymerization reaction was investigated like the example 1. For the conversion of a methyl methacrylate, number average molecular weight was [3500 and Mw/Mn of 2500 and weight average molecular weight.] 1.28 29%.

[0065] In example 4 example 3, except having stopped the polymerization reaction, 4 hours after starting a polymerization reaction, it processed like the example 3 and the result of a polymerization reaction was investigated. For the conversion of a methyl methacrylate, number average molecular weight was [7000 and Mw/Mn of 4900 and weight average molecular weight.] 1.48 91%. The number average molecular weight (Mn) of the polymer obtained is increasing in proportion (almost) to buildup of conversion, maintaining the value of Mw/Mn at the value near 1 so that clearly, when comparing the example 4 with the example 3 for the example 2 (an example 1).

[0066] Example 5 methyl-methacrylate 0.5mL (5 mMol), n-heptane 0.16mL, and carbon-tetrachloride 0.0037mL (0.1 mMol) were extracted to the SHURENKU coil, and it mixed to

http://www.ipo.fncsi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejla

2005/11/17

JP.09-041117A [DETAILED DESCRIPTION]

8/8 ページ

[Effect of the invention] As mentioned above, according to the living polymerization initiator by this invention, living polymerization of unsaturated carboxylic acid or its derivative can be carried out, molecular weight is regulated, and the narrow polymer of molecular weight distribution can be obtained.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.